

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 382 978 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int Cl.7: G01R 31/36

(21) Anmeldenummer: 03010649.6

(22) Anmeldetag: 13.05.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(72) Erfinder;
• Bäuerlein, Peter, Dr. Dipl.-Chem.
29690 Lindwedel (DE)
• Helmker, Frank
30177 Hannover (DE)

(30) Priorität: 17.07.2002 DE 10232251

(74) Vertreter: Gerstein, Hans Joachim et al
Gramm, Lins & Partner GbR
Theodor-Heuss-Strasse 1
38122 Braunschweig (DE)

(71) Anmelder: VB Autobatterie GmbH
30419 Hannover (DE)

(54) Verfahren zur Überwachung der Restladung einer Batterie

(57) Ein Verfahren zur Bestimmung der einer Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) hat die Schritte:

- Messen von Stromwerten (I_i) und Spannungswerten (U_i) an mindestens zwei Zeitpunkten (t_i) einer Spannungsantwort der Speicherbatterie auf einen oder mehrere Strompulse, wobei pro Zeitpunkt (t_i) ein Spannungs-/Stromwertepaar (U_i, I_i) erhalten

wird;

- Berechnen einer Differenzwiderstandskenngröße (RD) aus den gemessenen Spannungs-/Stromwertepaaren (U_i, I_i), und
- Bestimmen der aus der Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) aus der Differenzwiderstandskenngröße (RD).

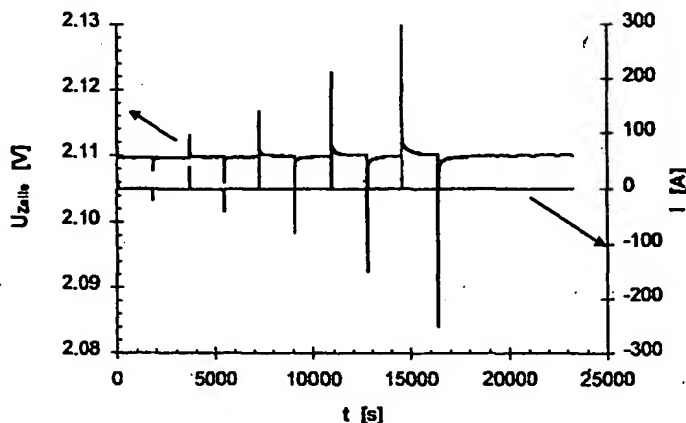


Fig. 1

EP 1 382 978 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der einer Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge sowie eine Speicherbatterie mit Messmitteln und prozessorgesteuerten Auswertemitteln zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Durch den Gebrauch von wiederaufladbaren Speicherbatterien, insbesondere beim Entlade- und Ladebetrieb, tritt ein Verschleiß ein. Daneben gibt es auch andere, den Verschleiß von elektrochemischen Energiespeichern beschleunigende Betriebsbedingungen. Dazu gehört z. B. beim Bleiakkumulator die gesamte Betriebsdauer, d. h. die gesamte seit der Inbetriebnahme verstrichene Zeit einschließlich der Perioden, in denen der Akkumulator nicht elektrisch beaufschlagt wurde. Dieser Verschleiß wird noch verstärkt durch erhöhte Temperaturen. Erhöhte Temperaturen können aber nicht nur den Verschleiß während Perioden ohne elektrischer Beaufschlagung beschleunigen, sondern den durch zyklischen Entlade- und Ladebetrieb hervorgerufenen Verschleiß verstärken.

[0003] Bei einer Speicherbatterie drückt sich der Verschleiß unter anderem in einer Minderung der Speicherkapazität für elektrische Ladung aus, so dass sich die entnehmbare Ladungsmenge ausgehend von dem Volladezustand nicht einfach bestimmen lässt.

[0004] Die entnehmbare Ladungsmenge Q_{Rest} der Speicherbatterie ist hierbei die Ladungsmenge, die ausgehend vom aktuellen Zustand der Speicherbatterie unter Nennbedingungen noch entnommen werden kann. Im Neuzustand der Speicherbatterie ist die Summe aus entnehmbarer Ladungsmenge und entladener Ladungsmenge die Speicherkapazität im Neuzustand.

[0005] Die Speicherkapazität im Neuzustand ist die tatsächliche Speicherkapazität eines neuwertigen, ungebrauchten Energiespeichers.

[0006] Die entladene Ladungsmenge ist die Ladungsmenge, die ausgehend vom vollgeladenen Zustand einer Speicherbatterie unter Nennbedingungen entnommen werden muss, um den aktuellen Ladezustand zu erreichen.

[0007] Als aktuelle Speicherkapazität ist die Ladungsmenge ausgedrückt in Ah definiert, die einem nach Vorschrift vollgeladenen Energiespeicher unter Nennbedingungen entnommen werden kann. Diese Größe ändert sich mit der Gebrauchsdauer im allgemeinen mit fallender Tendenz.

[0008] Als Nenn-Speicherkapazität ist der Nominalwert der Speicherkapazität definiert, den der Hersteller der Speicherbatterie angibt. Unter Minderung der Speicherkapazität wird die Differenz zwischen aktueller Speicherkapazität und Speicherkapazität im Neuzustand verstanden.

[0009] In dem US-Patent 5,721,688 ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Messung elektrischer Kenngrößen eines Energieversorgungssystems mit einer Spannungsmessvorrichtung, einer steuerbaren Stromquelle bzw. Stromsenke und mit einem Mikrocomputer beschrieben. Mit Hilfe des Mikrocomputers wird die Stromquelle bzw. Stromsenke so gesteuert, dass mindestens ein bestimmtes Stromprofil auf das Energieversorgungssystem aufgeprägt wird. Mit der Spannungsmesseinrichtung wird dann die Spannungsantwort auf das Stromprofil gemessen und hieraus eine elektrische Kenngröße ermittelt, wobei eine der Kenngrößen mindestens der Innenwiderstand des Energieversorgungssystems ist. Der Innenwiderstand wird aus der Spannungsdifferenz des Spannungsabfalls beim Widerstand unter Testbedingungen und des Spannungsabfalls bei Überlagerung des im Betriebszustand fließenden Stroms mit einem Teststrom bestimmt.

[0010] In dem US-Patent 5,572,136 ist eine elektronische Vorrichtung zum Testen von Speicherbatterien beschrieben, mit der ein relativ kleiner zeitveränderlicher Strom einer Speicherbatterie aufgeprägt und die zeitabhängige Spannungsantwort der Speicherbatterie beobachtet wird. Mit Hilfe eines Mikroprozessors wird aus der Spannungsantwort die Leitfähigkeit der Speicherbatterie ermittelt. Zudem kann das beobachtete Niveau der Spannungsantwort mit einem Referenzwert verglichen werden, um eine Qualitätsbewertung der Speicherbatterie abzuleiten. Hierbei wird der Verlauf der Spannungsantwort aufgezeichnet und ausgewertet. Dies ist relativ aufwendig und führt zu Ungenauigkeiten bei der Ableitung einer vergleichsfähigen Kenngröße.

[0011] In der DE 93 21 638 U1 ist ein elektronischer Batterietester zum Testen einer elektrochemischen Speicherbatterie beschrieben, die einen dynamischen Parameter (Leitwert oder Widerstand) aufweist. Der Batterietester hat Mittel zum Messen dieses dynamischen Parameters. Weiterhin wird die Leerlaufspannung gemessen und der gemessene dynamische Parameterwert in Bezug auf den Ladezustand durch Anpassung an die Leerlaufspannung korrigiert.

[0012] In dem US-Patent 5,680,050 ist ein Verfahren zur Erkennung des Batteriezustands beschrieben, bei dem ein Korrekturwert basierend auf einem durchschnittlichen Entladestrom für einen Zeitraum bestimmt wird, der größer als derjenige Zeitraum ist, der die Entladepolarisation in einen stationären Zustand bringt. Die Kapazität der Speicherbatterie im vollgeladenen Zustand wird mit dem Korrekturwert multipliziert und der Energieverbrauch der Batterie von der verfügbaren Entladekapazität zur Bestimmung einer verfügbaren Reservekapazität subtrahiert.

[0013] Die vorbeschriebenen Verfahren und Vorrichtungen dienen zur Ermittlung aktueller elektrischer Kenngrößen einer Speicherbatterie hinsichtlich des Leitwerts bzw. Innenwiderstands. Mit Hilfe der Verfahren können teilweise auch entnehmbare Entladekapazitäten einer Speicherbatterie in Abhängigkeit des Ladestroms bestimmt werden. Hierzu muss jedoch die Kapazität der vollgeladenen Speicherbatterie bekannt sein.

[0014] In der DE 691 31 276 T2 ist darüberhinaus ein elektronisches Testgerät zum Bewerten der prozentualen Energiekapazität einer Speicherbatterie oder einer Batteriezelle beschrieben. Hierbei wird der dynamische Leitwert bestimmt und zu einem Referenzleitwert, der dem Leitwert einer Zelle bzw. Speicherbatterie mit einer Kapazität von 100 % entspricht, gesetzt. Mit dem Verfahren kann jedoch nicht die Gesamtkapazität einer vollgeladenen Speicherbatterie bestimmt und festgestellt werden, ob eine Kapazitätsänderung durch Alterung der Speicherbatterie oder durch betriebsbedingte Entladung erfolgte. Zudem können aus dem zeitlichen Gang der Messwerte über einen längeren Zeitraum keine Informationen über den Verschleißzustand der Speicherbatterie erhalten werden. Als Maß für einen Batterieverschleiß ist der dynamische Leitwert nur begrenzt aussagekräftig.

[0015] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der einer Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} zu schaffen, wenn diese Speicherbatterie nicht mehr im Neuzustand ist.

[0016] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch

- Messen von Stromwerten I_i und Spannungswerten U_i an mindestens zwei Zeitpunkten t_i einer Spannungsantwort der Speicherbatterie auf einen oder mehrere Gleichstrompulse, wobei pro Zeitpunkt t_i ein Spannungs-/Stromwertepaar erhalten wird,
- Berechnen einer Differenzwiderstandskenngröße RD aus den gemessenen Spannungs-/Stromwertepaaren, und
- Bestimmen der aus der Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} aus der Differenzwiderstandskenngröße RD.

[0017] Im Unterschied zu den bekannten Verfahren wird vorgeschlagen, die einer Speicherbatterie noch entnehmbare Ladungsmenge aus einer Differenzwiderstandskenngröße anhand einer Spannungsantwort auf mindestens einen Gleichstrompuls zu berechnen und nicht, wie beispielsweise in dem US-Patent 5,721,688 beschrieben, aus dem Innenwiderstand.

[0018] Die Ermittlung der Differenzwiderstandskenngröße erfolgt auch nicht auf der Basis eines dynamischen Leitwerts, sondern aus der Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Spannungsantwort, wobei lediglich charakteristische Punkte der Spannungsantwort und nicht der gesamte Verlauf ausgewertet werden müssen.

[0019] Mit dem vorliegenden Verfahren ist es nunmehr möglich, auf einfache Weise durch Aufprägen einer kleinen umgesetzten Ladung mittels Gleichstrompulsen eine Aussage über die Speicherefähigkeit der Speicherbatterie und damit über die noch entnehmbare Ladungsmenge zu erhalten.

[0020] Die zur Berechnung der Differenzwiderstandskenngröße RD verwendeten Spannungs-/Stromwertepaare sind vorzugsweise zu mindestens einem ersten Zeitpunkt t_1 aufgenommen, der in der Ruhephase der Speicherbatterie liegt, sowie mindestens zu einem späteren Zeitpunkt t_2 in der durch Polarisation der Speicherbatterie geprägten Phase der Spannungsantwort. Es wurde erkannt, dass durch In-Beziehung-Setzen der Spannungs-/Stromwertepaare in diesen beiden Phasen, der Ruhephase und der Polarisationsphase, eine Differenzwiderstandskenngröße RD bestimmt werden kann, die ein Maß für die noch entnehmbare Ladungsmenge ist.

[0021] Dabei liegt der erste Zeitpunkt t_1 vorzugsweise unmittelbar vor einem Strompuls einer vorderen Strompulsflanke und der zweite Zeitpunkt t_2 nach einer vorderen Strompulsflanke des abklingenden Strompulses.

[0022] Die Berechnung der Differenzwiderstandskenngröße RD erfolgt vorzugsweise mit den Schritten:

- Bilden der Stromdifferenzen ΔI_i jeweils von zwei Stromwerten und der Spannungsdifferenzen ΔU_i jeweils von zwei Spannungswerten,
- Berechnen einer Menge von Differenzquotienten jeweils als Quotient einer Spannungsdifferenz und der zugeordneten Stromdifferenz, und
- Bilden der Differenzwiderstandskenngröße RD aus der Menge von Differenzquotienten.

[0023] Die entnehmbare Ladungsmenge wird somit vorzugsweise nicht nur aus einem Differenzquotienten, sondern aus einer Vielzahl von Differenzquotienten gewonnen, die beispielsweise durch Mittelung der Menge der Differenzquotienten in die Differenzwiderstandskenngröße RD umgerechnet werden. Die Mittelung kann beispielsweise linear erfolgen.

[0024] Aus der Differenzwiderstandskenngröße RD kann weiterhin vorteilhafterweise die Verminderung der Speicherefähigkeit der Speicherbatterie abgeleitet werden.

[0025] Die Differenzwiderstandskenngröße RD wird vorzugsweise nur aus den Spannungs-/Stromwertepaaren bestimmt, die bei vergleichbarem Ladezustand und/oder vergleichbarer Temperatur der Speicherbatterie gemessen wurden.

[0026] Das Bestimmen der aus der Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge erfolgt vorzugsweise durch eine vorgegebene Funktion oder eine abgespeicherte Wertetabelle, die den Zusammenhang zwischen Ladungsmengen und Differenzwiderstandskenngrößen definieren. Dabei erfolgt zusätzlich vorzugsweise ein Messen der Temperatur der Speicherbatterie, wobei sich die entnehmbare Ladungsmenge in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Hierzu können die Differenzquotienten beispielsweise auf eine Basistemperatur normiert werden.

[0027] Weiterhin ist es vorteilhaft, die entnehmbare Ladungsmenge in Abhängigkeit von einem aktuellen Entladegrad DoD der Speicherbatterie zu bestimmen.

[0028] Unter technischen Randbedingungen, die einen Strompuls in Laderichtung erlauben, ist das Beaufschlagen der Speicherbatterie mit einer Folge von Strompulsen zu bevorzugen, wobei die Stromrichtung alternierend wechselt. Ist dies nicht möglich, so erfolgt die Bestimmung der noch entnehmbaren Ladungsmenge vorzugsweise durch einen oder mehrere Strompulse in Entladerichtung.

[0029] Der Betrag der Stromwerte für den aufgeprägten Strompuls ist vorzugsweise kleiner als der 10-stündige Strom der analysierten Speicherbatterie, vorzugsweise jedoch kleiner als der 50-stündige Strom und noch bevorzugter kleiner als der 200-stündige Strom der Speicherbatterie.

[0030] Zwischen zwei Messungen von zwei Spannungs-/Stromwertepaaren sollte zudem eine Stromänderung erfolgen, deren Betrag größer als der 5000-stündige Wert des Stroms der Speicherbatterie, vorzugsweise jedoch größer als der 1000-stündige Wert des Stroms und bevorzugt größer als der 200-stündige Wert des Stroms der Speicherbatterie ist.

[0031] Zur Berechnung der Differenzwiderstandskenngröße RD werden zudem vorzugsweise nur solche Spannungs-/Stromwertepaare herangezogen, deren erstes Spannungs-/Stromwertepaar höchstens 10 Sekunden, vorzugsweise jedoch höchstens 1 Sekunde und besonders vorzugsweise höchstens 0,1 Sekunde unmittelbar vor einer Stromänderung des aufgeprägten Strompulses gemessen wurden.

[0032] Weiterhin ist es vorteilhaft, zur Berechnung der Differenzwiderstandskenngröße RD nur solche Spannungs-/Stromwertepaare zur Bildung der Differenzquotienten heranzuziehen, deren zweites Spannungs-/Stromwertepaar erst dann gemessen wurde, wenn das Zeitintegral über den fließenden Strom beginnend vom Zeitpunkt der Stromänderung ΔI nach der Messung des ersten Spannungs-/Stromwertepaares bis zum Zeitpunkt der Messung des zweiten Spannungs-/Stromwertepaares mindestens einen Wert von 0,01 mAs, vorzugsweise von 0,1 mAs und besonders vorzugsweise von nur 1 mAs pro einer Amperestunde Ah Speicherkapazität der Speicherbatterie beträgt. Die Werte des Zeitintegrals werden vorzugsweise in Abhängigkeit von der Temperatur der Speicherbatterie so gewählt, dass bei höheren Temperaturen größere Werte des Zeitintegrals und bei tieferen Temperaturen kleinere Werte des Zeitintegrals festgelegt werden.

[0033] Das den Spannungsantworten zur Berechnung einer Differenzwiderstandskenngröße RD zugrundegelegte Stromprofil sollte ungefähr vergleichbar sein. Insbesondere sollten die Stromänderungsraten der Stromänderung zwischen allen verwendeten Spannungs-/Stromwertepaaren, die Zeitdauern zwischen dem ersten Spannungs-/Stromwertepaar bis zur Stromänderung und die Zeitdauern zwischen der Stromänderung und dem jeweils zweiten Spannungs-/Stromwertepaar ungefähr gleich sein.

[0034] Das Stromprofil wird hierbei der Speicherbatterie durch eine elektrische Schalteinheit (aktiv oder passiv) aufgeprägt.

[0035] Weiterhin ist es vorteilhaft, die Differenzwiderstandskenngröße RD oder die entnehmbare Ladungsmenge Q_{Rest} mit einem Schwellwert zu vergleichen und die Überschreitung des Schwellwertes, das Verhältnis zum Schwellwert oder die Abweichung vom Schwellwert anzuzeigen. Der Schwellwert kann hierbei beispielsweise von der Temperatur des Energiespeichers abhängig gewählt werden.

[0036] Weiterhin ist es vorteilhaft, die berechnete entnehmbare Ladungsmenge Q_{Rest} mit einer Bestimmung des aktuellen Entladegrades DoD oder des aktuellen Ladezustandes SoC der Speicherbatterie zu verknüpfen und aus dieser Verknüpfung die gesamte aktuelle Speicherkapazität der Speicherbatterie zu ermitteln. Diese aktuelle Speicherkapazität kann angezeigt oder zur weiteren Auswertung verwendet werden.

[0037] Weiterhin kann die berechnete entnehmbare Ladungsmenge Q_{Rest} mit einer Bestimmung des aktuellen Entladegrades DoD oder des aktuellen Ladezustandes SoC verknüpft werden, um die in den Energiespeicher einladbare Ladungsmenge zu ermitteln, die ebenfalls angezeigt oder zur weiteren Auswertung verwendet werden kann.

[0038] Die gesamte aktuelle Speicherkapazität kann zusätzlich mit der Speicherkapazität im Neuzustand oder mit dem Nennwert der Speicherkapazität verknüpft werden, um hieraus eine Verschleißkenngröße zu ermitteln, die die Minderung der Speicherkapazität der Speicherbatterie ausdrückt. Diese Verschleißkenngröße kann angezeigt oder zur weiteren Berechnung verwendet werden. Vorzugsweise wird die Verschleißkenngröße mit einem Schwellwert verglichen und in Abhängigkeit von diesem Vergleich ein Hinweis auf den erforderlichen Austausch oder eine erforderliche Wartung des Energiespeichers vorgenommen.

[0039] Das beschriebene Verfahren kann weiterhin mit anderen Verfahren zur Ermittlung des Zustands der Speicherbatterie verknüpft werden, vorzugsweise mit Verfahren, die den Ladezustand und/oder die Leistungsfähigkeit ermitteln. Es kann ebenso eine Verknüpfung mit anderen Verfahren zur Ermittlung des Verschleißes der Speicherbatterie

erfolgen, wobei die Verfahren andere zum Verschleiß von Speicherbatterien beitragende Effekte berücksichtigen.

[0040] Für die Vorhersage von Zuständen der Speicherbatterie ist es zudem vorteilhaft, aus den ermittelten Zustandswerten, insbesondere der entnehmbaren Ladungsmenge, Vorhersagen über das Verhalten der Speicherbatterie in anderen, als dem aktuellen Betriebszustand abzuleiten.

5 [0041] Das Verfahren ist insbesondere für Bleiakkumulatoren als Speicherbatterien geeignet.

[0042] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 - Diagramm eines pulsförmigen Stromprofils mit einer Spannungsantwort zur Ermittlung der entnehmbaren Ladungsmenge;

10 Figur 2 - Diagramm mit einem ausgewählten Strompuls und einer Spannungsantwort mit den zur Berechnung eines Differenzquotienten verwendeten Strom- und Spannungswerten;

15 Figur 3 - Diagramm der Differenzwiderstandskenngröße RD über der entnommenen Kapazität einer neuwertigen Speicherbatterie bei verschiedenen Pulsdauern;

Figur 4 - Diagramm von Differenzwiderstandskenngrößen RD über der entnommenen Kapazität für Speicherbatterien unterschiedlicher Kapazitäten aufgrund unterschiedlichen Alterungsgrades;

20 Figur 5 - Diagramm eines galvanostatischen Doppelpulses mit zugehöriger Spannungsantwort zur Ermittlung einer Differenzwiderstandskenngröße RD;

Figur 6 - Diagramm von Differenzwiderstandskenngrößen RD in Abhängigkeit von der entnommenen Kapazität bei Speicherbatterien unterschiedlicher Kapazitäten aufgrund unterschiedlichen Alterungsgrades mit $t = 10$ s;

25 Figur 7 - Diagramm von Differenzwiderstandskenngrößen RD in Abhängigkeit von der entnommenen Kapazität bei Speicherbatterien unterschiedlicher Kapazitäten aufgrund unterschiedlichen Alterungsgrades mit $t = 1000$ s;

30 Figur 8 - Diagramm von Differenzwiderstandskenngrößen RD in Abhängigkeit von der entnommenen Kapazität bei Speicherbatterien unterschiedlicher Alterungszustände mit unterschiedlicher noch entnehmbarer Kapazität mit $t = 30$ s.

35 [0043] Die Figur 1 lässt ein Diagramm eines pulsförmigen Stromprofils $I(t)$ über der Zeit t erkennen, das auf eine Speicherbatterie aufgeprägt wird. Das Stromprofil $I(t)$ besteht aus Strompulsen I alternierender Stromrichtung. Die Höhe des aufgeprägten Stroms I nimmt hierbei pro Strompuls zu.

[0044] Zunächst befindet sich die Speicherbatterie im Ruhezustand. Anschließend wird zur Ermittlung der entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} das folgende Stromprofil mit 5 Strompulsfolgen A, B, C, D und E wie folgt aufgeprägt:

40 Strompuls A1: $T = 18$ s, $I = + 20$ mA;
Strompuls A2: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;
Strompuls A3: $T = 18$ s, $I = - 20$ mA;
Strompuls A4: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;

45 Strompuls B1: $T = 18$ s, $I = + 40$ mA;
Strompuls B2: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;
Strompuls B3: $T = 18$ s, $I = - 40$ mA;
Strompuls B4: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;

50 Strompuls C1: $T = 18$ s, $I = + 80$ mA;
Strompuls C2: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;
Strompuls C3: $T = 18$ s, $I = - 80$ mA;
Strompuls C4: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;

55 Strompuls D1: $T = 18$ s, $I = + 150$ mA;
Strompuls D2: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;
Strompuls D3: $T = 18$ s, $I = - 150$ mA;
Strompuls D4: $T = 1800$ s, $I = 0$ mA;

Strompuls E1: $T = 18 \text{ s}$, $I = + 250 \text{ mA}$;
 Strompuls E2: $T = 1800 \text{ s}$, $I = 0 \text{ mA}$;
 Strompuls E3: $T = 18 \text{ s}$, $I = - 250 \text{ mA}$;
 Strompuls E4: $T = 1800 \text{ s}$, $I = 0 \text{ mA}$.

[0045] Auf die aufgeprägten Ströme I folgt jeweils eine Spannungsantwort, die durch einen ausgeprägten Spannungssprung ΔU und eine nachfolgende Abklingphase gekennzeichnet ist.

[0046] Die Figur 2 lässt einen Ausschnitt des Diagramms aus der Figur 1 erkennen, dabei ist die Phase mit dem steilen Spannungs- und Stromanstieg zum Zeitpunkt von ungefähr $t = 12.730 \text{ s}$ bis etwa 12.732 s durch den ohmschen Widerstand der Speicherbatterie geprägt. Weitere Polarisierungseffekte wirken sich dort noch nicht aus. Die nachfolgende Phase der Spannungsantwort ist hingegen durch die Polarisierungseffekte der Speicherbatterie geprägt, in der der Spannungspuls U langsamer abfällt (negativer Strompuls) bzw. ansteigt (positiver Spannungspuls). Aus der Strom- und Spannungskurve werden mindestens zwei Spannungs-/Stromwertepaare U_i, I_i ermittelt, wobei ein erster Zeitpunkt t_1 ($\sim 12.730 \text{ s}$) unmittelbar vor der ansteigenden Flanke der Spannungsantwort bzw. des Strompulses liegt. Ein zweiter Zeitpunkt t_2 ($\sim 12.748 \text{ s}$) liegt ungefähr am Ende des Strompulses, d. h. kurz vor der abfallenden Strom- bzw. Spannungsflanke. Aus den beiden Spannungs-/Stromwertepaaren U_i, I_i zum Zeitpunkt t_1 und t_2 wird eine Differenzspannung und ein Differenzstrom nach der Formel

$$\Delta U = (U_1 - U_2) = (U_1 - U_2)$$

$$\Delta I = (I_1 - I_2) = (I_1 - I_2)$$

errechnet.

[0047] Aus der Differenzspannung ΔU und dem Differenzstrom ΔI wird die Differenzwiderstandskenngröße $RD = \frac{\Delta U}{\Delta I}$ berechnet.

[0048] Diese Differenzwiderstandskenngröße RD ist ein charakteristischer Wert einer Speicherbatterie, der von der aktuellen noch entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} der Speicherbatterie abhängt. Es hat sich gezeigt, dass die Differenzwiderstandskenngröße RD deutlich zunimmt, wenn die in der Speicherbatterie aktuell noch entnehmbare Ladungsmenge Q_{Rest} einen gewissen Schwellenwert unterschreitet. Der Anstieg der Differenzwiderstandskenngröße RD kann dann zur weiteren Auswertung und/oder zur Auslösung einer Aktion benutzt werden.

[0049] Nachfolgend wurde eine Untersuchung von verschiedenen Bleiakkumulatoren beschrieben, die aus einer positiven Platte und zwei negativen Platten besteht. Dabei wurden positive Platten untersucht, die unterschiedlichen Vorbehandlungen unterworfen wurden, die zu einer Verminderung der Speicherefähigkeit der jeweiligen positiven Platte führten.

Zelle Nr.	Kapazität in Ah	Vorbehandlung
2	13,70	Keine (neue Zelle)
4	7,13	Zyklen mit 50% Entladetiefe
7	4,90	Zyklen mit 17,5 % Entladetiefe

[0050] Die Tests sind beschrieben in: "Lastenheft für PKW-Starterbatterien" vom Verband der deutschen Automobilindustrie (VDA) mit Überarbeitung vom 12.01.1997.

[0051] Bei einer entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} unterhalb von 4 Ah weisen die untersuchten positiven Elektroden eine sehr ähnliche Differenzwiderstandskenngröße RD auf, die nur wenig vom Alterungszustand der untersuchten positiven Elektrode abhängt und damit zur Bestimmung der Ladungsmenge Q_{Rest} genutzt werden kann, der der positiven Elektrode noch entnehmbar ist.

[0052] Die Differenzwiderstandskenngröße RD beträgt bei einer entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} von ungefähr 3 Ah circa $70 \text{ m}\Omega$. Bei einer neuwertigen positiven Elektrode (Zelle 2) etwa $74 \text{ m}\Omega$, bei einer mit 120 Zyklen beaufschlagten positiven Elektrode (Zelle 4) etwa $77 \text{ m}\Omega$ und bei einer nach AK 3.4 gealterten positiven Elektrode (Zelle 7) etwa $78 \text{ m}\Omega$.

[0053] Die Figur 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Differenzwiderstandskenngröße RD und der Kapazität einer neuwertigen positiven Elektrode in Abhängigkeit von der Pulsdauer. Dabei wird zur Bestimmung der Differenzwiderstandskenngröße RD nicht der Spannungswert U_2 am Ende des Strompulses, sondern der Spannungswert U nach unterschiedlichen Zeiten nach dem Einschalten des Strompulses I verwendet. Es wird deutlich, dass die Differenzwi-

derstandskenngröße RD somit auch von der Pulsdauer t abhängt. So steigt die Differenzwiderstandskenngröße RD umso mehr an, je größer die Pulsdauer ist.

[0054] Die Figur 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Differenzwiderstandskenngröße RD und der entnommenen Kapazität einer neuwertigen positiven Elektrode. Es ist wiederum ein deutlicher Anstieg der Differenzwiderstandskenngröße RD beim Ende der Entladung zu erkennen. Jedoch weist die Zelle der Speicherbatterie mit einer neuwertigen positiven Elektrode insgesamt eine deutlich geringere Differenzwiderstandskenngröße RD auf, als die Zellen mit gealterter positiver Elektrode.

[0055] Die Figur 5 zeigt einen galvanostatischen Doppelpuls zur Ermittlung der Differenzwiderstandskenngröße. Anstelle der vorher beschriebenen Vielzahl einzelner Strompulse alternierender Stromrichtung kann auch ein galvanischer Doppelpuls ohne Wechsel der Stromrichtung eingesetzt werden, um die Differenzwiderstandskenngröße zu ermitteln.

[0056] Die Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der Differenzwiderstandskenngröße RD von der entnommenen Kapazität der untersuchten Speicherbatterie-Zellen, wobei der zweite Spannungswert U_2 10 Sekunden nach Aufbringen des Strompulses gemessen wurde.

[0057] Im Vergleich hierzu zeigt die Figur 7 die Abhängigkeit der Differenzwiderstandskenngröße RD von der entnehmbaren Kapazität, wobei der zweite Spannungswert U_2 1000 Sekunden nach Aufbringen des Strompulses ermittelt wurde.

[0058] Es wird deutlich, dass die Differenzwiderstandskenngrößen-Kurve bei $t_2 = 10$ s steiler verläuft, als bei $t_2 = 1000$ s. Die an der Speicherbatterie noch entnehmbare Ladungsmenge lässt sich damit für $t_2 = 10$ s zuverlässiger ermitteln, als bei größeren Zeitabständen.

[0059] Das Aufprägen eines Stromprofils $I(t)$ erfolgt vorzugsweise durch ein elektronisches Steuergerät, wobei das Stromprofil $I(t)$ weitgehend rechteckige Flanken haben sollte. Das Aufprägen des Stromprofils sollte in Betriebsphasen erfolgen, in denen die Speicherbatterie durch andere Komponenten nicht oder nur gering elektrisch belastet ist. Für in Kraftfahrzeugen eingesetzte Starterbatterien sollte die Messung vorzugsweise in der Standphase erfolgen, in der die Ruhestrombelastung in Entladerichtung im Bereich von etwa 10 bis 100 mA liegt.

[0060] Das Aufprägen des Stroms kann entweder durch das Steuergerät selbst erfolgen. Es kann aber auch eine Ansteuerung von Stromverbrauchern oder Stromquellen in einer solchen Weise erfolgen, dass sich für die Speicherbatterie das gewünschte Stromprofil ergibt. Alternativ kann auch ein weiterer Energiespeicher als Stromverbraucher bzw. Stromquelle verwendet werden, in der den Gleichstrompuls über einen DC/DC-Wandler einkoppelt.

[0061] Die Figur 8 zeigt den Zusammenhang von Differenzwiderstandskenngrößen RD für Starterbatterien unterschiedlicher Alterungszustände mit unterschiedlicher noch entnehmbarer Kapazität von 110 %, 54 % und 43 %.

[0062] Die Differenzwiderstandskenngrößen RD wurden mit Spannungs-/Stromwertpaaren berechnet, wobei der zweite Spannungswert U_2 30 Sekunden nach Aufbringen des Strompulses gemessen wurde.

[0063] Es ist erkennbar, dass eine Abhängigkeit zwischen der Differenzwiderstandskenngröße RD und der noch entnehmbaren Kapazität besteht. Das heißt, dass die Differenzwiderstandskenngröße RD ein Maß für die einer Speicherbatterie unter Nennbedingungen entnehmbaren Ladungsmenge Q_{Rest} ist.

[0064] Um einen zuverlässig auswertbare Differenzwiderstandskenngröße RD zu erhalten, wird vorzugsweise bei mehreren Strompulsen Spannungs-/Stromwertpaare gemessen und hieraus jeweils Differenzquotienten

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta I}\right)_j = \frac{\Delta U_j}{\Delta I_j}$$

gebildet. Aus der Menge der Differenzquotienten wird dann die Differenzwiderstandskenngröße RD beispielsweise durch geeignete Mittelungsverfahren, wie lineare Regression, gebildet.

[0065] Die Differenzquotienten können hierbei in Abhängigkeit von der Temperatur T der Speicherbatterie angepasst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der einer Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}), gekennzeichnet durch

- Messen von Stromwerten (I_j) und Spannungswerten (U_j) an mindestens zwei Zeitpunkten (t_j) einer Spannungsantwort der Speicherbatterie auf einen oder mehrere Strompulse, wobei pro Zeitpunkt (t_j) ein Spannungs-/Stromwertpaar (U_j, I_j) erhalten wird;

- Berechnen einer Differenzwiderstandskenngröße (RD) aus den gemessenen Spannungs-/Stromwertepaaren (U_i, I_i), und
- Bestimmen der aus der Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) aus der Differenzwiderstandskenngröße (RD).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Zeitpunkt (t_1) in einer Phase liegt, deren Spannung nicht durch Polarisation geprägt ist und mindestens ein Zeitpunkt (t_2) in einer Phase liegt, deren Spannung durch Polarisation geprägt ist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein erster Zeitpunkt (t_1) vor einem Strompuls mit einer vorderen Strompulsflanke und ein zweiter Zeitpunkt (t_2) nach der vorderen Strompulsflanke des Strompulses gewählt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Berechnen der Differenzwiderstandskenngröße (RD) mit den Schritten:

- Bilden der Stromdifferenzen ($\Delta I_{ij} = I_i - I_j$) jeweils von zwei Stromwerten (I_i) und der Spannungsdifferenzen ($\Delta U_{ij} = U_i - U_j$) jeweils von zwei Spannungswerten (ΔU_{ij}),
- Berechnen einer Menge von Differenzquotienten ($(\Delta U / \Delta I)_{ij}$) jeweils als Quotient einer Spannungsdifferenz und der zugeordneten Stromdifferenz ($(\Delta U / \Delta I)_{ij} = \Delta U_{ij} / \Delta I_{ij}$), und
- Bilden der Differenzwiderstandskenngröße (RD) aus der Menge von Differenzquotienten

$$\left(\left(\frac{\Delta U}{\Delta I} \right)_{ij} \right)$$

5. Verfahren nach Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** Berechnung der Differenzwiderstandskenngröße (RD) durch Mittelung der Menge der Differenzquotienten ($(\Delta U / \Delta I)_{ij}$).

6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet durch** Mittelung durch lineare Mittelung.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Differenzwiderstandskenngröße (RD) nur aus den Spannungs-/Stromwertepaaren (U_i, I_i) bestimmt wird, die bei vergleichbaren Ladezustand und/oder vergleichbarer Temperatur (T) der Speicherbatterie gemessen werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Bestimmen einer Veränderung der Speicherkapazität aus der Differenzwiderstandskenngröße (RD) und/oder ihrer Veränderung.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Bestimmen der aus der Speicherbatterie noch entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) durch eine vorgegebene Funktion oder eine abgespeicherte Wertetabelle zur Definition des Zusammenhangs zwischen Ladungsmengen (Q_{Rest}) und Differenzwiderstandskenngrößen (RD).

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Messen der Temperatur (T) der Speicherbatterie und Bestimmen der entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) in Abhängigkeit von der Temperatur (T).

11. Verfahren nach Anspruch 10, **gekennzeichnet durch** Normieren der Differenzquotienten ($(\Delta U / \Delta I)_{ij}$) auf eine Basistemperatur (T_B).

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Bestimmen eines aktuellen Entladegrads (DoD) der Speicherbatterie und Bestimmen der entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) in Abhängigkeit von dem Entladegrad (DoD).

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Beaufschlagen der Speicherbatterie mit mindestens einem Strompuls in einer Stromrichtung.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Beaufschlagen der Speicherbatterie mit einer Folge von Strompulsen, wobei die Stromrichtung der Strompulse alternierend wechselt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betrag der Stromwerte (I_1) kleiner als der 10-stündige Strom der Speicherbatterie ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betrag der Stromwerte (I_1) kleiner als der 50-stündige Strom der Speicherbatterie ist.

17. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betrag der Stromwerte (I_1) kleiner als der 200-stündige Strom der Speicherbatterie ist.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen zwei Messungen von zwei Spannungs-/Stromwertepaaren (U_1, I_1) eine Stromänderung (ΔI) erfolgt, wobei der Betrag der Stromänderung (ΔI) größer als der 5000-stündige Wert des Stromes der Speicherbatterie ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betrag der Stromänderung (ΔI) größer als der 1000-stündige Wert des Stromes der Speicherbatterie ist.

20. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betrag der Stromänderung (ΔI) größer als der 200-stündige Wert des Stromes der Speicherbatterie ist.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromänderung (ΔI) mit einer Stromänderungsrate

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta t} \right)$$

erfolgt, die in ihrem Betrag größer als der 5000-stündige Strom der Speicherbatterie pro Sekunde ist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromänderungsrate

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta t} \right)$$

größer als der 1000-stündige Strom pro Sekunde ist.

23. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromänderungsrate

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta t} \right)$$

größer als der 200-stündige Strom pro Sekunde ist.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Differenzwiderstandskenngröße (RD) nur aus den Spannungs-/Stromwertepaaren (U_1, I_1) bestimmt wird, deren erstes Stromspannungs-/Stromwertepaar (U_1, I_1) zum ersten Zeitpunkt (t_1) höchstens 10 Sekunden, vorzugsweise höchstens 1 Sekunde und besonders vorzugsweise höchstens 0,1 Sekunde unmittelbar vor einer Stromänderung (ΔI) gemessen wurde.

25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Differenzwiderstandskenngröße (RD) nur aus den Spannungs-/Stromwertepaaren (U_1, I_1) bestimmt wird, dessen zweiten Stromspannungs-/Stromwertepaaren (U_2, I_2) zum zweiten Zeitpunkt (t_2) frühestens 0,1 Sekunde, vorzugsweise frühestens 1 Sekunde und besonders vorzugsweise frühestens 10 Sekunden nach der Stromänderung (ΔI) gemessen wurde.

26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zeitlichen Abstände zwischen der Stromänderung (ΔI) und der Messung des zweiten Spannungs-/Stromwertepaares (U_2, I_2) zum zweiten Zeitpunkt (t_2) temperaturabhängig sind, wobei der zeitliche Abstand bei höheren Temperaturen (T) größer als bei tieferen Temperaturen (T) ist.

27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Differenzwiderstandskenngröße (RD) nur aus zu zwei Zeitpunkten (t_1, t_2) gemessenen Spannungs-/Stromwertepaaren (U_1, I_1 und U_2, I_2) bestimmt wird, bei denen das zweite Spannungs-/Stromwertepaar (U_2, I_2) erst dann gemessen wurde, wenn das Zeitintegral über den fließenden Strom (I) beginnend vom Zeitpunkt einer Stromänderung (ΔI) nach der Messung des ersten Spannungs-/Stromwertepaares (U_1, I_1) bis zum zweiten Zeitpunkt (t_2) der Messung des zweiten Spannungs-/Stromwertepaares (U_2, I_2) mindestens einen Wert von 0,01 mAs vorzugsweise von 0,1 mAs und besonders vorzugsweise von mindestens 1 mAs pro einer Ampere-Stunde Speicherkapazität der Speicherbatterie beträgt.

28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das ein annähernd einheitliches Stromprofil der für die Bestimmung der Differenzwiderstandskenngröße (RD) verwendeten Strompulse angewendet wird, wobei sich das Stromprofil aus den Stromänderungsraten

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta t} \right)$$

der Stromänderung zwischen den zur Bestimmung verwendeten Spannungs-/Stromwertepaaren (U_1, I_1 und U_2, I_2), der Zeitdauer zwischen einem ersten Spannungs-/Stromwertepaar (U_1) bis zur Stromänderung (ΔI) und der Zeitdauer zwischen der Stromänderung (ΔI) und dem zweiten Spannungs-/Stromwertepaar (U_2, I_2) bestimmt.

29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Strompulse der Speicherbatterie durch eine elektrische Schalteinheit aufgebracht werden.

30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Vergleichen der Differenzwiderstandskenngröße (RD) oder der entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) mit einem Schwellwert und Ausgeben einer Überschreitung des Schwellwertes, des Verhältnisses der Differenzwiderstandskenngröße (RD) oder der entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) zum Schwellwert und/oder der Abweichung der Differenzwiderstandskenngröße (RD) oder der entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) vom Schwellwert.

31. Verfahren nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schwellwert in Abhängigkeit von der Temperatur (T) der Speicherbatterie definiert ist.

32. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Ermittlung der gesamten aktuellen Speicherkapazität der Speicherbatterie und/oder der in die Speicherbatterie einladbaren Ladungsmenge durch Korrelation der berechneten entnehmbaren Ladungsmenge (Q_{Rest}) mit dem aktuellen Entladegrad (DoD) und/oder dem aktuellen Ladezustand (SoC).

33. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Ermittlung einer Verschleißkenngröße zur Beschreibung der Minderung der Speicherkapazität der Speicherbatterie durch Korrelation der ermittelten gesamten aktuellen Speicherkapazität der Speicherbatterie mit der Speicherkapazität der Speicherbatterie im Neuzustand oder mit dem Nennwert der Speicherkapazität der Speicherbatterie im Neuzustand.

34. Verfahren nach Anspruch 33, **gekennzeichnet durch** Vergleichen der Verschleißkenngröße mit einem Schwellwert und Ausgeben einer Wartungsmeldung in Abhängigkeit von dem Vergleich.

35. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherbatterie ein Bleiakкумуляtor ist.
- 5 36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Verknüpfung der Berechnungsergebnisse mit anderen Zustandsgrößen der Speicherbatterie, beispielsweise mit dem Ladezustand und/oder der Leistungsfähigkeit der Speicherbatterie und/oder von Kenngrößen für Effekte, die zum Verschleiß einer Speicherbatterie beitragen.
- 10 37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Vorhersagen des Verhaltens der Speicherbatterie in einem anderen als dem aktuellen Betriebszustand.
38. Speicherbatterie mit Messmitteln und prozessorgesteuerten Auswertemitteln zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

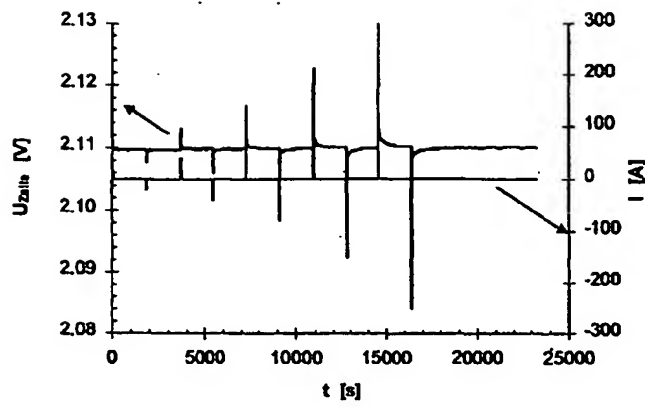


Fig. 1

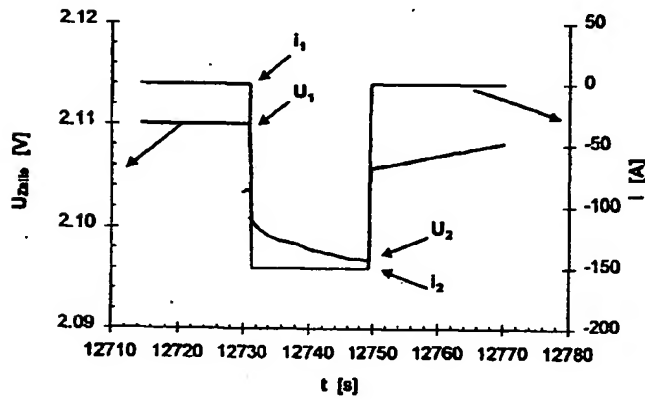


Fig. 2

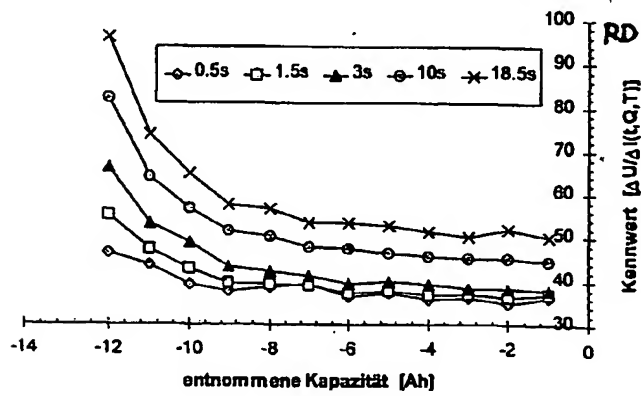


Fig. 3

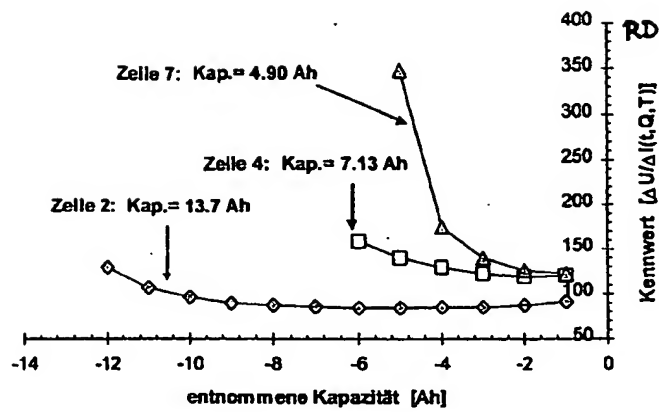


Fig. 4

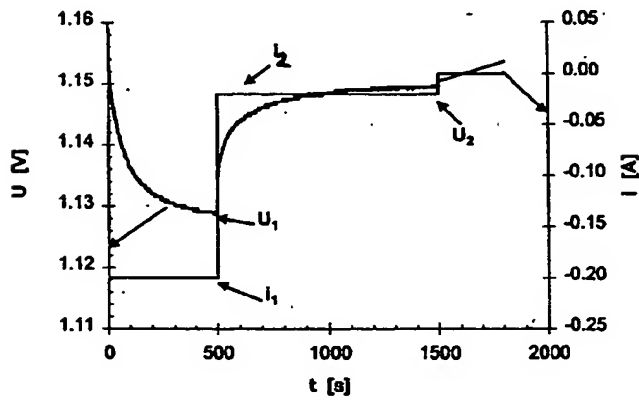


Fig. 5

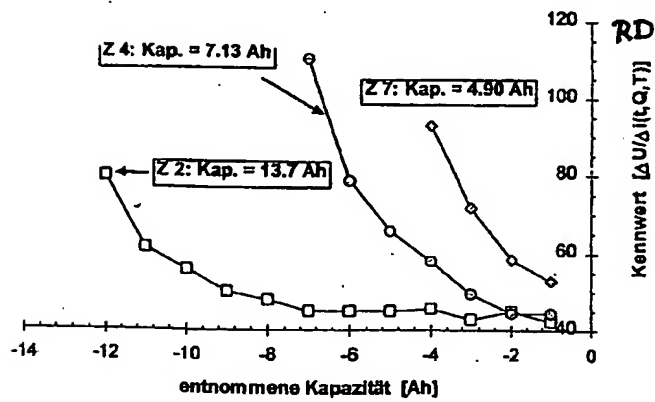


Fig. 6

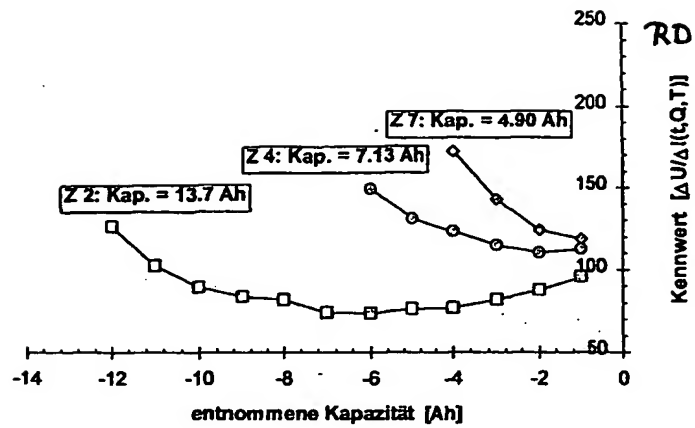


Fig. 7

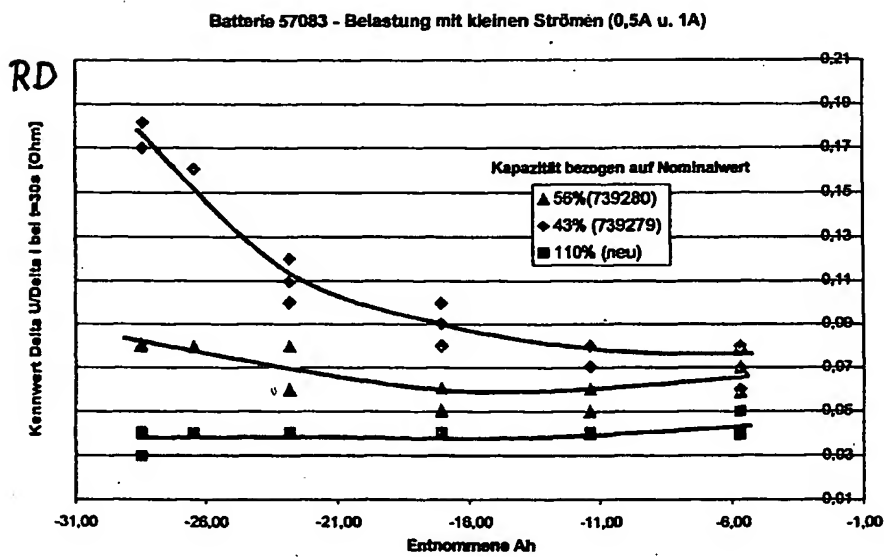


Fig. 8